

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-55208
(P2004-55208A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004. 2. 19)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/62F 1
H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/62A
D
Zテーマコード (参考)
5H029
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2002-208280 (P2002-208280)
平成14年7月17日 (2002. 7. 17)(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地
(72) 発明者 成岡 康紀
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内
(72) 発明者 森 澄男
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内
F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL02 AL06 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 AM11 AM16
BJ02 BJ14 DJ08 EJ04 EJ12
HJ01

最終頁に続く

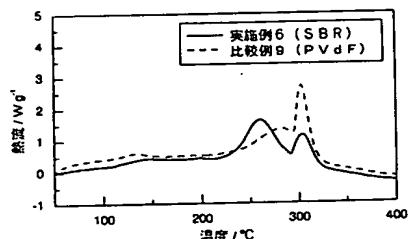
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が非水電解液に含まれる非水電解質二次電池において、安全性を向上させることを可能にする。

【解決手段】 負極活性物質を有する負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液とを備え、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が前記非水電解液に含まれる非水電解質二次電池であって、前記負極活性物質の接着剤が非ハロゲン系の材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活性物質を有する負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液とを備え、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が前記非水電解液に含まれる非水電解質二次電池であつて、前記負極活性物質の結着剤が非ハロゲン系の材料であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記非水電解液中の前記ホスファゼン系化合物の濃度が、1.0質量%以上30.0質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池等の非水電解質二次電池は、有機溶媒からなる電解液を使用するため、異常な使用がなされることによって、内部短絡が引き起こされたり過充電されたりした場合には、電池温度が急上昇し、安全弁が開口して有機溶媒やその分解ガスが噴出したり、発煙が生じたりすることがある。

20

【0003】

このような電池の安全性を評価する方法として、例えば、釘刺し試験がある。この方法は、例えば、完全充電状態の電池のほぼ中央部に、室温で直径2.5mmから5mmの太さの釘を電極面に対して垂直方向に貫通させるものである。

【0004】

この試験方法では、釘を貫通させることにより電池の内部では正極と負極が直接接触する内部短絡状態となるため、急激な反応によって電池内が高温になる。したがって、内部短絡等によって電池内が高温になった場合に、電池の安全弁が開口したり、さらに発煙等の現象が生じる可能性を評価する方法として利用されている。

【0005】

そして、このような釘刺し試験により、さまざまな工夫を凝らしたリチウム二次電池が試験され、電池性能を損なうことなく電池の安全性を向上させる技術が模索されている。

30

【0006】

例えば、電池の内部短絡や高温での安全性を確保するために、高温で融解して孔が閉塞するシャットダウンセパレータや、抵抗が温度上昇と共に増大するPTC素子を取付けるといった技術が採用されている。また、電極表面に金属酸化物層を設けたり、高温で重合反応性を有する低分子化合物を電解質に添加したりする方法等が提案されている。

【0007】

さらに、最近、分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を含有した電解液を用いる方法が提案されている。その例には、特開2001-338682などがあり、さらにこの文献においては、正極または負極に用いられる結着剤の例として、多くの種類の高分子化合物が記述されている。

40

【0008】

このように、分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を含有した電解液が用いられる理由は以下の通りである。

【0009】

非水電解液二次電池で使用されている非プロトン性有機溶媒を主成分とした非水電解液においては、電池が異常な温度上昇を起こし、電解液などが気化・分解した場合には、ガスの反応によって安全弁が開口して発煙が生じる可能性がある。

【0010】

この対策として、これら従来の非水電解液中に、分子内にハロゲン元素を含有したホスフ

50

アゼン系化合物を含有させることによって、そのホスファゼン系化合物が分解して放出され、
る窒素ガス等の作用によって、前記非水電解液が自己消火性ないし難燃性を発現して、
前述のような安全弁の開口および発煙を防ぐことが期待されている。

【0011】

特に、分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有するものは、とくに難燃性の効果が期待されている。このようなハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられ、これらの中でも、特にフッ素を含むホスファゼン系化合物の場合に優れた難燃性の効果が期待されている。

【0012】

分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を含有した電解液は、不燃性となることから、これを用いることにより電池の安全性が向上することが期待されるが、このことから、これを用いることにより電池の性能が向上することが期待されるが、このことから、これを用いることにより電池の性能を維持できないため、従来の電解液に混合して化合物のみを電解液溶媒とすると電池性能を維持できないため、従来の電解液に混合して用いることが提案されている。そして、このことによって、電解液の燃焼性が抑制され、電池の安全弁の開口や発煙の発生を抑制することが期待される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が含まれる非水電解液は、難燃性または不燃性となることが期待され、その電解液を備えた非水電解質二次電池の安全性が向上しているにもかかわらず、実際には、電池としての安全性は期待するほど向上していない。

【0014】

このことは、電解液にホスファゼン系化合物を添加することと、負極活物質の結着剤としてハロゲン系の材料を使用することとの組み合わせに起因していると考えられる。

【0015】

本発明は、以上のような知見に基づきなされたものであって、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が非水電解液に含まれる非水電解質二次電池において、負極活物質の結着剤として非ハロゲン系の材料を用いることによって、安全性を向上させることを可能にするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】
本発明者等は、上述の課題を解決する非水電解質二次電池を開発するために、以下の検討をおこなった。

【0017】

まず、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を電解液に添加した従来の非水電解質二次電池において、電池の安全性向上において期待するほどの効果が得られない原因を調べたところ、負極に用いている結着剤の種類に問題があることがわかった。

【0018】

すなわち、炭素材料などのリチウムイオンを吸収・放出可能な負極活物質同士、あるいは負極活物質と負極集電体とを結着するために、ポリビニリデンフルオロライド (PVdF)、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル等のハロゲン系の結着剤を用いた場合には、非ハロゲン系のものを用いた場合よりも、電解液を含む負極の熱分析による発熱ピークが、特定の温度領域において大きくなることがわかった。

【0019】

そして、そのピークの増大は、ハロゲン系の結着剤とハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物との相互作用により生じることがわかった。

【0020】

このために、従来の、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が非水電解液に含まれる非水電解質二次電池において、安全性が期待するほど向上しなかったものと考えられる。

【0021】

10

20

30

40

50

そして、発明者が、さらに詳細にホスファゼン系化合物の添加による電池の安全性向上の効果と、負極に用いる結着剤の種類との相関関係を調べたところ、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を電解液に添加した場合には、負極に用いる結着剤を非ハロゲン系の材料とした場合に、電池の安全性が向上することが判明した。

【0022】

本発明は、以上の知見に基づいてなされたものである。

【0023】

すなわち、本発明の一つは、負極活物質を有する負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液とを備え、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が前記非水電解液に含まれる非水電解質二次電池であって、前記負極活物質の結着剤が非ハロゲン系の材料であることを特徴とする非水電解質二次電池である。10

【0024】

この発明によれば、安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

【0025】

さらに、本発明の一つは、前記非水電解質二次電池において、前記非水電解液中の前記ホスファゼン系化合物の濃度が、1.0質量%以上30.0質量%以下であることを特徴とする。

【0026】

本発明においては、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の含有量が、電解液に対して1.0質量%以上であれば、前記非水電解液がより優れた自己消火性ないし難燃性を発現する。20

【0027】

そして、含有量が30.0質量%よりも大きいと、電解液中のリチウム塩の溶解性を低下させて電解液中のイオン伝導度が低下するために、電池の放電性能を低下させてしまう。

【0028】

そのために、従来の非水電解液に、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を1.0質量%以上30.0質量%以下で含有すれば、電池の充放電性能と安全性を十分に両立させることができる。

【0029】

さらに、本発明では、前記非水電解質二次電池において、前記負極活物質の結着剤として、ゴム系の材料、なかでも、ステレンブタジエンゴムを用いるのがより好ましい。

【0030】

この発明によれば、さらに安全性に優れた電池を提供することが可能となる。

【0031】

なお、本明細書中における、非ハロゲン系の材料とは、ハロゲン元素を全く含まないものに限定されず、その材料中に含まれるハロゲン元素の濃度が0.01mol/g未満である複数の種類の材料とする。結着剤として複数の種類の材料が用いられている場合には、その複数の種類の材料の全体に含まれるハロゲン元素の濃度が0.01mol/g未満である場合は、本明細書における非ハロゲン系の材料に含まれるものとする。40

【0032】

このように、負極活物質の結着剤に含まれるハロゲン元素の濃度が0.01mol/g未満である場合には、安全性に優れた非水電解質二次電池となる。

【0033】

また、本明細書中におけるハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の質量%は、これを含まない電解液の質量に対する、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の質量比率を、百分率によって表したものである。

【0034】

また、本発明において、ゴム系の材料を用いるとは、少なくともその材料の一部においてゴム系の材料を用いている場合を意味し、ゴム系でない材料を併せて用いている場合をも含むものとする。50

【0035】

また、本発明において、ステレンブタジエンゴムを用いるとは、少なくともゴム系の材料の一部においてステレンブタジエンゴムを用いていることを意味し、ステレンブタジエンゴムでないゴム系の材料を併せて用いている場合をも含むものとする。

【0036】

また、ここでいうステレンブタジエンゴムとは、ステレンとブタジエンの共重合体のことである。ただし、この共重合体の構成要素はステレンとブタジエンのみに限定されるものではない。ステレンでもブタジエンでもない共重合体の構成要素を含んでいる場合であつても、ステレンとブタジエンとを含んでいる共重合体であれば、ステレンブタジエンゴムに含まれるものとする。

10

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の長円筒型発電要素を備えた非水電解質二次電池の外観を図1に、また、発電要素の外観を図2に示す。図1において、1は非水電解質二次電池、2は電池ケース、3は電池蓋、4は正極端子、5は負極端子、6は安全弁、7は電解液注液口である。また、図2において、8は発電要素、9は正極、10は負極、11はセパレータである。

【0038】

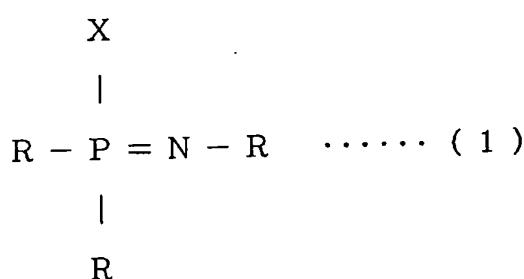
本発明による非水電解質二次電池の電池ケース内には、リチウム塩を溶解させた非水電解液が備えられ、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物がその非水電解液に含まれる。

20

本発明に用いられる、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の例としては、下記式(1)で示される鎖状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

【0039】

【化1】



30

【0040】

上記式(1)におけるXとしてはハロゲン元素、Rとしては一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えばフッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。Rは、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

40

【0041】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、Rとしては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

50

【0042】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0043】

上記の一価の置換基としては、ハロゲン元素を含むものが好ましい。前記ホスファゼン誘導体の分子構造中のハロゲン元素を含む置換基の数が多いものほど、電解液の燃焼性を低く抑えることができる。つまり、前記ホスファゼン誘導体の分子構造中のハロゲン元素を含む置換基の数は、一つよりは二つ以上の方が好ましく、三つ以上の方がさらに好ましく、四つ以上の方がさらに好ましく、五つ以上の方がさらに好ましい。ハロゲン元素としてはフッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

10

【0044】

本発明においては、負極活物質の結着剤として、非ハロゲン系の材料を用いる。そして本明細書における非ハロゲン系の材料の定義は、その材料中に含まれるハロゲン元素の濃度が 0.01 mol/g 未満である材料としている。

【0045】

ただし、さらに安全性に優れた非水電解質二次電池とするためには、負極活物質の結着剤に含まれるハロゲン元素の濃度は、 0.005 mol/g 未満が好ましく、 0.001 mol/g 未満の方がさらに好ましく、 0.0005 mol/g 未満の方がさらに好ましい。

20

【0046】

さらに、本発明において、負極に使用される結着剤としては、ステレンブタジエンゴム、合成天然ゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴムなどのジェン系合成ゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム（EPMおよびEPDM）、シリコーンゴム、アクリルゴムなどの非ジェン系合成ゴム、熱可塑性ゴム、天然ゴム、スルホン化EPDM、ポリイミド、でんぶん、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドなどが挙げられ、これらのうち1種のみを用いたものでも、2種以上を混合して用いたもの（SBRとセルロース系高分子との混合物等）でもよい。

30

【0047】

さらに、本発明においては、負極に使用される結着剤としては、上記した各種材料のなかでも、とくにゴム系の材料が好ましい。本発明において負極に使用される結着剤に用いられるゴム系の材料の例としては、ステレンブタジエンゴム、合成天然ゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴムなどのジェン系合成ゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム（EPMおよびEPDM）、シリコーンゴム、アクリルゴムなどの非ジェン系合成ゴム、熱可塑性ゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

40

【0048】

これらのゴム系の材料は、負極活物質の結着剤として、ゴム系以外の材料と組み合わせて用いてもよいが、その負極結着剤全体に対するゴム系の材料の存在比は、電池の安全性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

【0049】

さらに、負極活物質の結着剤が、ゴム系の材料のみからなる場合の方が、ゴム系でない材料を併せて用いる場合よりも、電池の安全性においてより好ましい。

【0050】

さらに、負極活物質の結着剤のゴム系の材料としては、ステレンブタジエンゴムを用いることが、電池の安全性の観点から好ましい。

【0051】

このステレンブタジエンゴムは、負極活物質の結着剤として、ステレンブタジエンゴム以

50

外の材料と組み合わせて用いてもよいが、その負極結着剤全体に対するスチレンブタジエンゴムの存在比は、電池の安全性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい

[0 0 5 2]

さらに、負極活性物質の接着剤が、ステレンブタジエンゴムのみからなる場合の方が、ステレンブタジエンゴムでない材料を併せて用いる場合よりも、電池の安全性においてより好ましい。

[0 0 5 3]

以上述べたように、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物を含む電解液と、負極の非ハロゲン系結着剤とを組み合わせた本発明を適用することにより、電池の安全性は向上する。

[0 0 5 4]

なお、本発明においては、正極および負極の構成は特に限定されるものではなく、充放電が可能な材料であればいずれで構成されていてもよい。

[0 0 5 5]

正極には、例えば、 FeS_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素のカルコゲナイトや、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 又は Li_xMO_2 （但し、Mは一種以上の遷移元素であり、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表されるリチウムと一種類以上の遷移元素との複合酸化物等により構成されるもの等を使用できる。

[0 0 5 6]

一方、負極には、様々な炭素材料により構成されるものや、リチウムと合金を形成する金属材料、金属酸化物、金属リチウムを使用できる。

[0 0 5 7]

【0011】 本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系炭化水素類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、ハロゲン化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。

[0 0 5 8]

これらの例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、4-メチル-2-ペントノン、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、1, 2-ジクロロエタン、2-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカルボネート、メチルエチルカルボネート、ジエチルカルボネート、プロピレンカルボネート、エチレンカルボネート、ビニレンカルボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、メチルプロピルカルボネート、エチルプロピルカルボネート、メチルブチルカルボネート、エチルブチルカルボネート、プロピルブチルカルボネート、ジノルマルブチルカルボネート、ジノルマルオクチルカルボネート、ビニルエチレンカルボネート、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、酢酸ブチル及びこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0 0 5 9]

さらに好ましくは、環状カーボネート類及び環状エステル類である。それ以上に好ましいのは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びジエチルカーボネートのうちの 1 種か、又はこれらを 2 種以上混合したものである。

[0 0 6 0]

また、水銀電池に用いる電解質としては、特に制限はないが、し、50

ClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiPF_3 (C_2F_5)₃、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlC_1I_4 等及びそれらの混合物が挙げられる。これらのうち、とくに好ましいのは、 LiBF_4 、 LiPF_6 のうちの1種か、又は2種以上を混合したものである。

{ 0 0 6 1 }

また、上記電解質には補助的に固体のイオン導伝性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレータと有機又は無機の固体電解質と上記非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極、およびセパレータとしての有機又は無機の固体電解質膜と上記非水電解液との組み合わせがあげられる。

[0 0 6 2]

ポリマー電解質膜がポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル又はポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質、あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

[0 0 6 3]

また、本発明における非水電解質二次電池の発電要素の形状は、巻回型、折りたたみ型、スタック型など、種々の形状の発電要素を使用することができる。また、電池の形状としては、角型、円筒型、長円筒型など、あらゆる形状の電池を使用することができる。

[0 0 6 4]

〔寒施例〕

以下、実施例により本発明を詳しく説明する。ただし、本発明はこれらによって限定されるものではない。

100651

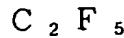
〔雪油の作製〕

[電池の作製] エチレンカーボネート (E C) と、ジエチルカーボネート (D E C) とを体積比 2 : 3 で混合した溶媒に、 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させて電解液を調製した。さらに、分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物の一一種である下記式 (2) で表される化合物 (以後ホスファゼン A と記す) を、前記の電解液に 0 質量%、1.0 質量%、5.0 質量%、10.0 質量%、30.0 質量%、または 40.0 質量% 添加した電解液を用いて電池を作製した。作製した電池は、図 1 に示すような設計容量 11.8 A h の長円筒形の非水電解質二次電池である。

[0 0 6 6]

[化 2]

E



[0 0 6 7]

正極合剤層は、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ と、結着剤としてのポリビニリデンフルオライド (PVdF) と導電助剤 (カーボンブラック) との混合物からなり、この合剤層をアルミニウム箔上に形成させた。負極合剤層は、炭素材料 (黒鉛) と結

着剤 (SBR または PVdF) との混合物からなり、これを銅箔上に形成させて負極とした。

【0068】
上記の帶状の正極板と負極板とをセパレータを介して扁平形に巻き取った後、長円筒形の有底アルミニウム容器に挿入し、電極体の巻芯部にスペーサーを挿入した後、封口、注液して製造した。容器の封口にはレーザー溶接を適用した。

【0069】
【容量確認試験および釘刺し試験】

上記のように作成した電池を用い、以下に示す容量確認試験および釘刺し試験をおこなつた。

【0070】
まず、2 A の電流で 4.1 V まで定電流充電した後に、定電流充電と併せた合計充電時間が 8 時間となるように、4.1 V の定電圧で充電した。つぎに、2 A の電流で、2.7 V まで放電して、各電池の容量を確認した。

【0071】
そのつぎに、上記と同じ条件で再度充電した後に、その電池の中央において、直径 4 mm の太さの釘を電極面に対して垂直方向に貫通させた。上記の充放電および釘刺し試験は、いずれも 25 °C の雰囲気下でおこなつた。

【0072】
この容量確認試験および釘刺し試験の結果を、表 1 に示す。ここで、表中の記号○は安全弁が開口しなかったもの、×は安全弁が開口して発煙が生じたものを示す。

【0073】

【表 1】

	ホスファゼンAの質量/ %	負極の着剤	放電容量 / Ah	釘刺し試験
実施例1	40.0	SBR	8.7	○
実施例2	30.0	SBR	11.6	○
実施例3	10.0	SBR	11.8	○
実施例4	5.0	SBR	11.8	○
実施例5	1.0	SBR	11.8	○
比較例1	0	SBR	11.8	×
比較例2	40.0	PVdF	8.3	×
比較例3	30.0	PVdF	11.4	×
比較例4	10.0	PVdF	11.8	×
比較例5	5.0	PVdF	11.8	×
比較例6	1.0	PVdF	11.8	×
比較例7	0	PVdF	11.8	×

【0074】

10

20

30

40

50

表1から、電解液への添加剤としてホスファゼンAを用いることと、負極の結着剤としてハロゲン系の材料であるP V d Fの代わりに、非ハロゲン系の材料であるS B Rを用いることの片方のみでは十分な電池の安全性が得られておらず、それらの両方を組み合わせた場合に初めて安定な電池が得られていることがわかる。

【0075】

さらに、表1から、十分に実用的な放電容量を得るためには、ホスファゼンAの濃度を30.0質量%以下とすることが好ましいことがわかる。

【0076】

【D S C測定】

上記の安全性（釘刺し）試験の結果の原因を調査するために、以下のD S C測定をおこなった。

【0077】

エチレンカーボネート（E C）とジエチルカーボネート（D E C）との2:3（容積比）混合有機溶媒にLiPF₆を溶解させ、1 mol dm⁻³のLiPF₆を溶解して電解液を調製した。分子内にハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物としてホスファゼンAを、前記の電解液に0質量%、5.0質量%、または10.0質量%の濃度で添加した3種類の電解液を調製した。これらの電解液を用いて、以下の評価をおこなった。

【0078】

負極活物質がLi_{0.7}Cの組成となるまで充電した負極において、結着剤として非ハロゲン系の材料であるS B R（実施例6、7および比較例8）を適用したものと、ハロゲン系の材料であるP V d F（比較例9～11）を適用したものと、上記の電解液とを1:1の質量比で共存させ、示差走査熱量計（D S C）を用いて放熱および吸熱量を測定した。各実施例および比較例と、ホスファゼンAの濃度および負極の結着剤の種類との関係を表2に、得られたD S Cのチャートを図3、4、5に示す。

【0079】

【表2】

	ホスファゼンAの質量% / %	負極の結着剤
実施例6	10.0	S B R
実施例7	5.0	S B R
比較例8	0	S B R
比較例9	10.0	P V d F
比較例10	5.0	P V d F
比較例11	0	P V d F

30

【0080】

図3および4から、ホスファゼンAを使用した場合には、負極の結着剤としてS B Rを用いた場合よりもP V d Fを用いた場合の方が、300℃付近の発熱ピークが大幅に大きいたることがわかる。さらに、図5から、ホスファゼンAを使用しない場合には、そのような300℃付近の発熱ピークの増大は小さいことがわかる。以上の結果から、この300℃付近の発熱ピークの大規模な増大は、ホスファゼンAとP V d Fとの相互作用に起因するものであることがわかる。

【0081】

50

したがって、上記の安全性（釘刺し）試験において、電解液にホスファゼンAを添加することと、負極結着剤として非ハロゲン系の材料であるSBRを用いることとを組み合わせた場合には、ホスファゼンAを添加したことによる電解液の難燃化の効果と、ホスファゼンAと負極の結着剤との300°C付近における発熱反応が抑制されたこととの両方の効果が得られたために、優れた電池の安全性が得られたものと考えられる。

【0082】

いっぽう、ホスファゼンAを電解液に添加した場合のDSCにおける260°C付近の発熱ピークは、300°C付近とは反対に、負極の結着剤にSBRを用いた方がPVDFを用いた場合よりも大きくなつた。しかしながら、上記の安全性（釘刺し）試験はそれを反映する結果とはなつていない。

10

【0083】

このことは、260°Cでは発熱連鎖反応が維持されにくく、電池の安全性に直接影響を与えてにくいのに対し、300°Cは発熱連鎖反応が生じる温度に近く、この温度付近での発熱が電池の安全性に大きく影響するためであると推察される。

【0084】

【発明の効果】

以上から明らかのように、負極活物質を有する負極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液とを備え、ハロゲン元素を含有したホスファゼン系化合物が前記非水電解液に含まれる非水電解質二次電池において、負極活物質の結着剤を非ハロゲン系の材料とすることによって、電池の安全性を向上させることができる。

20

【0085】

さらに、非水電解液中のホスファゼン系化合物の濃度を1.0質量%以上30.0質量%以下とすることによって、非水電解質二次電池の充放電性能と安全性とを両立させることができる。

【0086】

さらに、負極活物質の結着剤としてゴム系の材料を用いることによって、さらに非水電解質二次電池の安全性を向上させることができる。

【0087】

さらに、ゴム系の材料としてステレンブタジエンゴムを用いることによって、さらに非水電解質二次電池の安全性を向上させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】長円筒型非水電解質二次電池の外観を示す図。

【図2】長円筒型発電要素の外観を示す図。

【図3】実施例6の負極および比較例9の負極のDSC測定チャート。

【図4】実施例7の負極および比較例10の負極のDSC測定チャート。

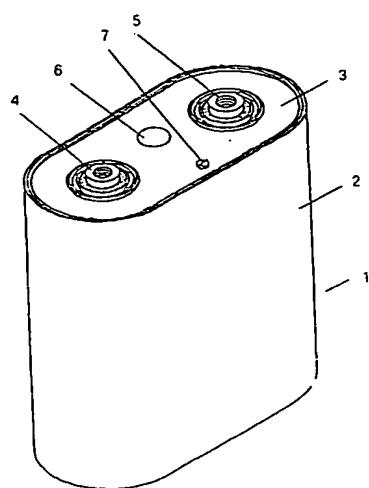
【図5】比較例8の負極および比較例11の負極のDSC測定チャート。

【符号の説明】

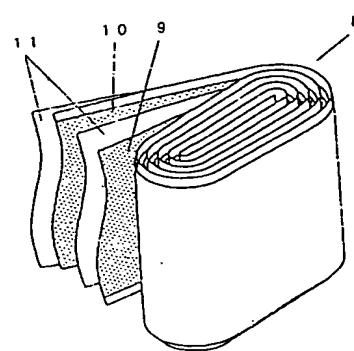
- 1 非水電解質二次電池
- 2 電池ケース
- 3 電池蓋
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 安全弁
- 7 電解液注入口
- 8 長円筒型発電要素
- 9 正極
- 10 負極
- 11 セパレータ

40

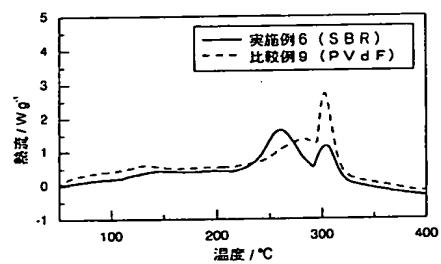
【図1】



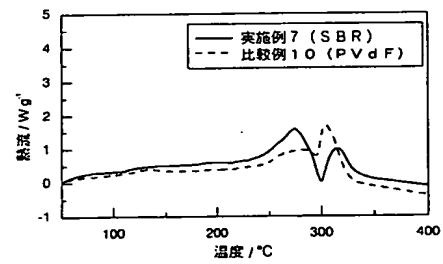
【図2】



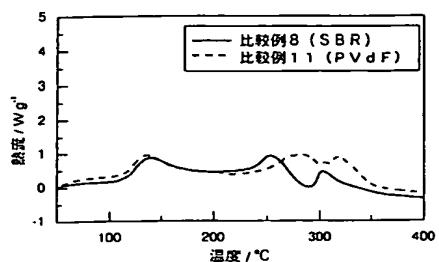
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA15 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07
CB12 DA03 DA11 DA13 EA10 EA23 EA24 HA01